

# POLYESTER COMPOSITION, SHEET-LIKE ARTICLE, HOLLOW MOLDED ARTICLE AND ORIENTED FILM COMPRISING THE SAME

Patent number: JP2001226476  
Publication date: 2001-08-21  
Inventor: MATSUI YOSHINAO; HARADA MITSUHIRO; YOSHIDA KOJI; KIMURA NOBUTAKE; ETO YOSHITAKA  
Applicant: TOYO BOSEKI  
Classification:  
- international: C08J5/00; B29B13/00; B29C47/00; C08G63/90; C08G63/91; C08K3/02; C08L67/02; B29K67/00; C08J5/00; B29B13/00; B29C47/00; C08G63/00; C08K3/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08G63/91; B29C47/00; C08J5/00; C08K3/02; C08L67/02  
- european:  
Application number: JP20000035415 20000214  
Priority number(s): JP20000035415 20000214

Report a data error here

## Abstract of JP2001226476

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polyester composition which has excellent transparency, heat resistance and mechanical characteristics, scarcely stains a mold, when molded, and gives hollow molded articles, sheet-like articles, and oriented films that scarcely have a residual foreign taste and a bad smell and have an excellent smell-retaining property, and containers and packaging materials obtained from the articles. **SOLUTION:** This polyester composition which comprises polyester chips and 0.1 to 300 ppm of the fine particles of a polyester having the same composition as that of the polyester chips and has a cyclic timer increase amount of  $\leq 0.30$  wt.%, when melted at a temperature of 290 deg.C for 60 min, characterized by controlling the contents of Na element, Mg element and Si element in the fine particles of the polyester to specific ranges, respectively, and the hollow molded article, sheet-like articles and oriented film comprising the polyester composition.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226476

(P2001-226476A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	予備的特許 (参考)
C 0 8 G 63/91		C 0 8 G 63/91	4 F 0 7 1
B 2 9 C 47/00		B 2 9 C 47/00	4 F 2 0 7
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/02		C 0 8 K 3/02	4 J 0 2 9
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
審査請求 有 請求項の数10 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-35415 (P2000-35415)

(22) 出願日 平成12年2月14日 (2000.2.14)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 松井 義直

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 原田 光弘

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 宮田 孝次

山口県岩国市瀬町1番1号 東洋紡績株式会社岩国工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル組成物、それからなるシート状物、中空成形体及び延伸フィルム

## (57) 【要約】

【課題】 優れた透明性、耐熱性、機械的特性を持ち、成形時に金型汚れが発生しにくく、かつ残留異味、異臭が少なく保香性に優れた中空成形体、シート状物や延伸フィルムおよびこれらからの容器や包装材料を与えるポリエステル組成物を提供する。

【解決手段】 ポリエステルのチップと、該ポリエステルのチップと同一組成のポリエステルのファイン0.1～300ppmとからなり、かつ290℃の温度で60分間熔融したときの環状3量体増加率が0.30重量%以下であるポリエステル組成物であって、該ポリエステルのファイン中のNa元素、Mg元素、Si元素の含有量が特定範囲であることを特徴とするポリエステル組成物およびこれらからなる中空成形体、シート状物、延伸フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルのチップと、該ポリエステルチップと同一組成のポリエステルのファイン0.1～300ppmとからなり、290℃の温度で60分間溶融したときの環状3量体増加量が0.30重量%以下であるポリエステル組成物であって、該ポリエステルのファイン中のナトリウム元素の含有量をN(ppm)、カルシウム元素の含有量をC(ppm)、マグネシウム元素の含有量をM(ppm)、珪素元素の含有量をS(ppm)とした場合、下記(1)～(4)式の少なくとも1つの式を満足することを特徴とするポリエステル組成物。

$$(1) \quad 0.002 \leq N \leq 5 \text{ (ppm)}$$

$$(2) \quad 0.005 \leq C \leq 5 \text{ (ppm)}$$

$$(3) \quad 0.005 \leq M \leq 5 \text{ (ppm)}$$

$$(4) \quad 0.05 \leq S \leq 5 \text{ (ppm)}$$

【請求項2】 主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールを原料として、Ge化合物またはノおよびTi化合物を触媒に用いて得られたポリエステルの水処理したものであることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項3】 ポリエステルが、その主たる繰り返し単位であるエチレンテレフタレートを含む線状ポリエステルであることを特徴とする請求項1、2に記載のポリエステル組成物。

【請求項4】 ポリエステルが、その主たる繰り返し単位であるエチレン-2,6-ナフタレートを含む線状ポリエステルであることを特徴とする請求項1、2に記載のポリエステル組成物。

【請求項5】 ポリエステル組成物が、処理槽においてポリエステルチップを下記(a)および(b)の条件を満たす処理水で処理されたものであることを特徴とする請求項1～4に記載のポリエステル組成物。

(a) 温度40～120℃

(b) 処理槽からの排水を含む処理水

【請求項6】 ポリエステル組成物が、処理槽においてポリエステルチップを下記(c)の条件を満たす処理水で処理されたものであることを特徴とする請求項1～5に記載のポリエステル組成物。

(c) ポリエステルの微粉の含有量が100ppm以下の処理水

【請求項7】 ポリエステル組成物が、処理槽においてポリエステルチップを下記(1)～(4)式の少なくとも1つの式を満足する処理水で処理されたものであることを特徴とする請求項1～6に記載のポリエステル組成物。

$$(1) \quad 0.001 \leq N \leq 1 \text{ (ppm)}$$

$$(4) \quad 0.01 \leq S \leq 2 \text{ (ppm)}$$

【請求項8】 請求項1～7に記載のポリエステル組成物からなることを特徴とする中空成形体。

【請求項9】 請求項1～8に記載のポリエステル組成物を押出成形してなることを特徴とするシート状物。

【請求項10】 請求項9記載のシート状物を少なくとも1方向に延伸してなることを特徴とする延伸フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形体、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステル組成物およびそれからなる成形体に関するものである。特に本発明のポリエステル組成物から得られた成形体は結晶化コントロール性に優れており、また得られた成形体に残留異味、異臭が発生しにくく、透明性及び耐熱寸法安定性に優れた小型中空成形体や透明性、滑り性および成形後の寸法安定性に優れたシート状物および延伸フィルムを与える。また、本発明は、小型中空成形体を成形する際に熱処理金型からの離型性が良好で、長時間連続成形性に優れたポリエステル組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。

【0003】調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

【0004】これらのうちでポリエステルは機械的強度、耐熱性、透明性及びガスバリアー性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として最適である。

【0005】このようなポリエステルは射出成形機などの成形機に供給して中空成形体用ブリフォームを成形し、このブリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ボトルの胴部を熱処理（ヒートセット）して中空成形体に成形され、さらには必要に応じてボトルの口栓部を熱処理（口栓部結晶化）させるのが一般的である。

【0006】ところが、従来のポリエステルには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、このオリゴマー類が金型内面や金型のガスの排気口、排気管に付着することによる金型汚れが発生しやすかった。

【0007】このような金型汚れは、得られるボトルの表面肌荒れや白化の原因となる。もしボトルが白化して

【0008】これらの解決方法として、特開平3-174441号公報にはポリエステルを水処理する方法が開示されている。しかし、この方法を工業的に実施する場合には、処理用の水として蒸留水を用いるとコストの面から不利であるため、河川からの水や地下水、排水等を簡易処理した工業用水を用いることが一般的である。しかしながら、工業用水を用いて水処理をした場合、しばしば成型時での結晶化が早過ぎ、透明性の悪いボトルになってしまうという問題があった。また口栓部結晶化による口栓部の収縮が規格内に納まらずにキャッピング不良となる問題もあった。

【0009】本発明者らの検討によると、これは水処理の段階において、工業用水に含まれているナトリウムやマグネシウム、カルシウム、二酸化珪素等の金属含有物質の含有量が一定値より多い場合、これらの金属の酸化物や水酸化物等の金属含有物質が処理水中に浮遊、沈殿、さらには処理槽壁や配管壁に付着したりし、これがポリエステルチップやポリエステルのファイン（ポリエステル微粉末）に付着、浸透して、成形時での結晶化が促進され、透明性の悪いボトルとなることがわかった。特に、ポリエステルのファインは、チップに比べて表面積が非常に大きく、処理水に含まれている金属含有物質の付着量がチップより多くなり、ボトルの透明性を一層悪くする。さらには、金属含有物質が配管を詰まらせたり、処理槽や配管の洗浄を困難にさせる等の問題が生じていた。

【0010】従来の水処理による触媒失活されていないボトル用樹脂でも、ストランドをチップ化する場合に硬度の高い水を使用する場合があったが大幅な透明性の低下は認められなかった。しかし、上記の異物による透明性の低下は水処理等により触媒の失活されたボトルにおいて特に著しいものであった。これは定かではないが、触媒の失活により触媒として樹脂に含有されているゲルマニウム化合物等が水と反応して樹脂に不溶な粒子となり、これが結晶核になり結晶化を促進する作用との相乗効果ではないかと考えられる。

【0011】また、水処理の段階において、ポリエステルチップに付着しているファイン（樹脂微粉末）が処理水に浮遊、沈殿し処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせたり、処理槽や配管の洗浄を困難にさせる等の問題が生じていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点を解決することにより、成形時での金型汚れを発生させにくく、またボトルの透明性や口栓部結晶化が良好となるポリエステル組成物を提供することを目的としている。

【0013】

ップと、該ポリエステルのチップと同一組成のポリエステルのファインの、1~300ppmとからなり、290℃の温度で60分間熔融したときの環状3量体増加量が0.30重量%以下であるポリエステル組成物であって、該ポリエステルのファイン中のナトリウム元素の含有量をN(ppm)、カルシウム元素の含有量をC(ppm)、マグネシウム元素の含有量をM(ppm)、珪素元素の含有量をS(ppm)とした場合、下記(1)~(4)式の少なくともいずれか1つの式を満足することを特徴とするポリエステル組成物である。

(1)  $0.002 \leq N \leq 5$  (ppm)

(2)  $0.005 \leq C \leq 5$  (ppm)

(3)  $0.005 \leq M \leq 5$  (ppm)

(4)  $0.05 \leq S \leq 5$  (ppm)

【0014】上記の特性を持つポリエステル組成物は、成形時に金型汚れが発生しにくく、口栓部の結晶化コントロール性に優れ、かつ優れた透明性、耐熱性、機械的特性、残留異味、異臭が少なく保管性の優れた中空成形体、シート状物や延伸フィルムおよび包装材料を与える。

【0015】本発明のポリエステル組成物は、主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールを原料として、Ge化合物または/およびTi化合物を触媒に用いて得られたポリエステルを水処理したものであることを特徴とするポリエステル組成物であることができる。

【0016】この場合において、ポリエステルが、その主たる繰返し単位であるエチレンテレフタレートと90モル%以上含む線状ポリエステルであることを特徴とするポリエステル組成物であることができる。この場合において、ポリエステルが、その主たる繰返し単位であるエチレン-2,6-ナフタレートと90モル%以上含む線状ポリエステルであることを特徴とするポリエステル組成物であることができる。

【0017】この場合において、ポリエステル組成物が、処理槽中においてポリエステルチップを下記(a)および(b)の条件を満たす処理水で処理されたものであることを特徴とするポリエステル組成物であることができる。

(a) 温度40~120℃

(b) 処理槽からの排水を含む処理水

【0018】この場合において、ポリエステル組成物が、処理槽中においてポリエステルチップを下記(c)の条件を満たす処理水で処理されたものであることを特徴とするポリエステル組成物であることができる。

(c)ポリエステルの微粉の含有量が1000ppm以下の処理水

～(4)式の少なくともいずれか1つの式を満足する処理水で処理されたものであることを特徴とするポリエステル組成物であることができる。

(1)  $0.001 \leq N \leq 1.0$  (ppm)

(2)  $0.001 \leq C \leq 0.5$  (ppm)

(3)  $0.001 \leq M \leq 0.5$  (ppm)

(4)  $0.01 \leq S \leq 2.0$  (ppm)

【0020】上記の水処理によって得られたポリエステル組成物は、成形時に金型汚れが発生しにくく、口栓部の結晶化コントロール性に優れ、かつ優れた透明性、耐熱性、機械的特性、残留異味、異臭が少なく保香性の優れた中空成形体や透明性、滑り性および成形後の寸法安定性に優れたシート状物を与える。

【0021】この場合において、前記ポリエステル組成物からなる中空成形体、シート状物および少なくとも1方向に延伸された延伸フィルムであることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明のポリエステルは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる結晶性ポリエステルであり、好ましくは芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の85モル%以上含むポリエステルであり、さらに好ましくは芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の90モル%以上含むポリエステルである。

【0023】本発明のポリエステルの構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能性誘導体等が挙げられる。

【0024】また本発明のポリエステルの構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

【0025】前記ポリエステル中に共重合して使用される酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能性誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能性誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能性誘導体などが挙げられる。

【0026】前記ポリエステル中に共重合して使用されるグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチレングリコール等の脂肪族

ロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

【0027】さらにポリエステルが実質的に線状である範囲内で多官能化合物、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等を共重合してもよく、また単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

【0028】本発明のポリエステルの好ましい一例は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましくはエチレンテレフタレート単位を90モル%以上含む線状ポリエステル、即ち、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称）である。

【0029】また本発明のポリエステルの好ましい他の一例は、主たる繰返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2,6-ナフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2,6-ナフタレート単位を90モル%以上含む線状ポリエステル、即ち、ポリエチレンナフタレートホモポリマーまたはエチレンテレフタレート単位を含むポリエチレンナフタレートコポリマー（以下、PENと略称）である。

【0030】本発明のポリエステルの、特に、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は、好ましくは0.50～1.30デシリットル/グラム、より好ましくは0.55～1.20デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60～0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.50デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また1.30デシリットル/グラムを超える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子置換化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0031】また本発明のポリエステルの、特に、主たる繰返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は、好ましくは0.40～1.00デシリットル/グラム、より好ましくは0.42～0.95デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.45～0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.40デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また1.00デシリットル/グラムを超える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子置換化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

したり、成形体が黄色に着色する等の問題が生じる。

【0032】ポリエステルチップの形状は、シリンダー型、角型、または扁平な板状等の何れでもよく、その大きさは、縦、横、高さがそれぞれ通常1.5～4mmの範囲である。例えばシリンダー型の場合は、長さは1.5～4mm、径は1.5～4mm程度であるのが実用的である。また、チップの重量は15～30mg/個の範囲が実用的である。

【0033】本発明のポリエステル組成物のファイン含有量は、0.1～300ppm、好ましくは0.5～200ppm、より好ましくは1～100ppm、さらに好ましくは1～50ppmである。ファイン含有量が0.1ppm未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良現象が発生したり、また容器成形後の寸法安定性が悪いシート状物を与える。また300ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓部のキャ

【0034】ここでは、主として下記の水処理工程を含むポリエステル製造工程において発生するチップよりかなり小さな粒状体や粉等をファインと称する。該ファインの共重合成分、および該共重合成分含有量が、ポリエステルチップと同一であり、その極限粘度は通常、チップの極限粘度と同一か、またはチップの極限粘度より0.03デシリットル/グラム高い極限粘度の範囲であることが好ましい。

【0035】本発明において、ポリエステル組成物のファインの含有量を前記の範囲に調節する方法としては、篩分工程を通していないファイン含有量の高いポリエステルチップと篩分工程及び空気流によるファイン除去工程を通したファイン含有量の非常に少ないポリエステルチップを適当な割合で混合する方法による他、ファイン除去工程の篩の目開きを変更することにより調節することもでき、また篩分速度を変更することによるなど任意の方法を用いることができる。

【0036】また、ポリエステル組成物中のポリエステルのファインの量を0.1～300ppmにするには、次のような方法が実用的である。即ち、まず、下記する水処理工程において、処理するための水の少なくとも一部は処理槽から排出した水を再度処理槽に戻し繰り返し使用されている水であることが好ましい。水を再使用することにより、処理水中の微粉量をコントロールす

いたファインが水によって流され0.1ppmを下回ることがある。ここで、水処理槽内のファインを微粉と称し、処理水中のその含有量、すなわち微粉量は下記の測定法によって測定することができる。

【0037】さらには処理水中の微粉量を1000ppm以下になるように調節しながら行うことが好ましい。微粉量が1000ppmを超える水を用いるとポリエステル組成物のファイン量が300ppmを超えることがある。

【0038】さらには水処理、乾燥工程、篩分け工程及び空気流によるポリエステルのファイン除去工程を通したポリエステル組成物を用いるか、このポリエステル組成物のファイン量が0.1ppmを下回るときは、この低ファインポリエステル組成物にファイン除去工程を通していないファイン量の多いポリエステル組成物を混合するか、または水処理工程での処理水から集められたり、ファイン除去工程から回収されたファインを添加することで調整することができる。

【0039】また、本発明のポリエステル組成物は、これを構成するポリエステルのファイン中のナトリウム元素の含有量をN(ppm)、カルシウム元素の含有量をC(ppm)、マグネシウム元素の含有量をM(ppm)、珪素元素の含有量をS(ppm)とした場合、下記(1)～(4)式の少なくともいずれか1つの式を満足することを特徴とするポリエステル組成物である。

$$(1) \quad 0.002 \leq N \leq 5 \text{ (ppm)}$$

$$(2) \quad 0.005 \leq C \leq 5 \text{ (ppm)}$$

$$(3) \quad 0.005 \leq M \leq 5 \text{ (ppm)}$$

$$(4) \quad 0.05 \leq S \leq 5 \text{ (ppm)}$$

【0040】Nの値は、好ましくは0.005～1ppm、より好ましくは0.01～0.5ppm、さらに好ましくは0.01～0.3ppmである。

【0041】Nの値が0.002ppm未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良現象が発生したり、また容器成形後の寸法安定性が悪いシート状物を与える。

【0042】また、Cの値は、好ましくは0.008～1ppm、より好ましくは0.01～0.5ppm、さらに好ましくは0.01～0.3ppmである。Cの値が0.005ppm未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良現象が発生したり、また容器成形後の寸法安定性が悪いシート状物を与える。

【0043】また、Mの値は、好ましくは0.008～1ppm、より好ましくは0.01～0.5ppm、さらに好ましくは0.01～0.3ppmである。

おそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮率が規定値範囲におさまらないためキャッピング不良現象が発生したり、また容器成形後の寸法安定性が悪いシート状物を与える。

【0044】また、Sの値は、好ましくは0.07~1ppm、より好ましくは0.08~0.5ppm、さらに好ましくは0.1~0.3ppmである。Sの値が0.05ppm未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮率が規定値範囲におさまらないためキャッピング不良現象が発生したり、また容器成形後の寸法安定性が悪いシート状物を与える。

【0045】さらにN、C、M、Sの値をそれぞれ前記の式(1)、(2)、(3)、(4)の下限値未満にしようとする、水処理に蒸留水や逆浸透膜で処理した水、高度にイオン交換処理を行った水などのナトリウム、カルシウム、マグネシウム、珪素の含有量が非常に少ない水を使う必要があり、経済的に好ましくない。

【0046】またN、C、M、Sの値が5ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮率が規定値範囲におさまらないため口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。なお、N、C、M、Sの値はいずれも5ppm以下であることが好ましい。

【0047】なお、前記のナトリウム、カルシウム、マグネシウムと珪素は主に処理水から由来するもので、これらの金属はポリエステルファインの表面層に存在する。

【0048】また、本発明のポリエステル組成物は、290℃の温度で60分間熔融した時の環状3量体の増加率が0.30重量%以下であることが必要である。環状3量体の増加率は好ましくは0.2重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下であることが好ましい。290℃の温度で60分間熔融した時の環状3量体の増加率が0.30重量%を超えると、成形の樹脂熔融時に環状3量体が増加し、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

【0049】また、290℃の温度で60分間熔融した時の環状3量体の増加率が0.30重量%以下であるポリエステル組成物は、処理水で接触処理することにより製造することが出来る。接触処理の方法としては、水中に浸ける方法が挙げられる。水との接触処理を行う時間としては5分~2日間、好ましくは10分~1日間、さらに好ましくは30分~10時間であり、水の温度とし

トアルデヒド含有量は好ましくは8ppm以下、より好ましくは6ppm以下、さらに好ましくは4ppm以下、ホルムアルデヒド含有量は好ましくは6ppm以下、より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは4ppm以下である。アセトアルデヒド含有量が8ppm以上、およびホルムアルデヒド含有量が6ppm以上の場合、このポリエステル組成物から成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。

【0051】また本発明のポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール量は該ポリエステルを構成するグリコール成分の好ましくは1.0~5.0モル%、より好ましくは1.3~4.5モル%、さらに好ましくは1.5~4.0モル%である。ジエチレングリコール量が5.0モル%を超える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大となり好ましくない。またジエチレングリコール含有量が1.0モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

【0052】また本発明のポリエステルの環状3量体の含有量は好ましくは0.50重量%以下、より好ましくは0.45重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下である。本発明のポリエステル組成物から耐熱性の中空成形体等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状3量体の含有量が0.50重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

【0053】前記の本発明のポリエステル組成物は、例えば下記のようにして製造することができる。すなわち、重合後チップ状に形成したポリエステルチップを、処理槽中において下記(1)~(4)式の少なくともいずれか1つの式を満足し、ポリエステルの微粉を0.1~1000ppm含有する処理水で50~100℃で、30分~10時間、接触処理することにより製造することが出来る。

(1)  $0.001 \leq N \leq 1.0$  (ppm)

(2)  $0.001 \leq C \leq 0.5$  (ppm)

(3)  $0.001 \leq M \leq 0.5$  (ppm)

(4)  $0.01 \leq S \leq 2.0$  (ppm)

【0054】ポリエステルチップを工業的に水処理する場合、処理に用いる水が大量であることから天然水(工業用水)や排水を再利用して使用することが多い。通常この天然水は、河川水、地下水などから採取したもので、水(液体)の形状を変えないまま、殺菌、異物除去等の処理をしたものを言う。また、一般的に工業用に用いられる天然水には、自然界由来の、ケイ酸塩、アルミ



用いて水処理を行うと、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムや二酸化珪素等の金属含有物質がポリエステルチップやポリエステルファインに付着、浸透して結晶核となり、このようなポリエステル組成物を用いた中空成形体の透明性が非常に悪くなることが判った。

【0055】水処理方法が連続式、又はバッチ式のいずれの場合であっても、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまうと、新しい水が多量に入用であるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。即ち、処理槽から排出した少なくとも一部の処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することが出来、さらには水処理槽へ返される排水がある程度温度を保持していれば、処理水の加熱量も小さく出来る。

【0056】経済的な観点および環境上の観点より、バッチ方式の水処理の場合は処理水を繰り返し使用し、また連続式水処理の場合は水処理槽から排出した処理水を再度処理槽へ戻して再利用するが、いずれの場合も処理水中のナトリウム、マグネシウム、カルシウムおよび二酸化珪素等の金属含有物質やポリエステルチップに由来するファイン等が水処理装置の処理槽や配管等に付着し、水処理装置の汚れの原因となる。

【0057】以下に処理槽内の処理水のナトリウム含有量、マグネシウム含有量、カルシウム含有量、二酸化珪素含有量等を低減させる方法を例示するが、本発明は、これに限定するものではない。

【0058】処理槽内の処理水のナトリウム含有量、マグネシウム含有量、カルシウム含有量、二酸化珪素含有量等を低減させるために、処理槽に供給するために工業用水が処理槽に送られるまでの工程で少なくとも1ヶ所以上にナトリウム、マグネシウム、カルシウム、二酸化珪素等を除去する装置を設置する。また、さらに処理槽から排出した処理水が再び処理槽に返されるまでの工程にも少なくとも1ヶ所以上にナトリウム、マグネシウム、カルシウム、二酸化珪素等を除去する装置を設置してもよい。ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、二酸化珪素等を除去する装置としては、イオン交換装置、薬剤沈殿装置、電解脱ケイ法装置などが挙げられる。

【0059】系外から導入する処理水のナトリウム含有量、マグネシウム含有量、カルシウム含有量をそれぞれ0.001ppm未満にするためには、水を蒸留したり、逆浸透膜による濾過を繰り返す必要があり、これでは水のコストが高くなり、経済的に好ましくない。

【0060】以下に水処理を工業的に行なう方法を例示するが、これに限定するものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行なう場合には連続方式の方が好ましい。

なわち、バッチ方式でポリエステルチップをサイロへ受け入れ水処理を行なう。あるいは回転筒型の処理槽にポリエステルチップを受け入れ、回転させながら水処理を行ない水との接触をさらに効率的にすることもできる。

【0062】この場合、ポリエステルチップは処理槽内に投入、充填すると共に、ナトリウム含有量が0.001~1.0ppm、カルシウム含有量およびマグネシウム含有量がそれぞれ0.001~0.5ppm、珪素含有量が0.01~2.0ppmの処理水を満たし、処理水は必要により継続的又は断続的（総称して連続的ということがある）に循環し、また、継続的又は断続的に一部の処理水を排出してナトリウム含有量が0.001~1.0ppm、カルシウム含有量およびマグネシウム含有量がそれぞれ0.001~0.5ppm、珪素含有量が0.01~2.0ppmの新しい処理水を追加供給する。そして、水処理の終了時点での水中のナトリウム含有量が0.001~1.0ppm、カルシウム含有量およびマグネシウム含有量がそれぞれ0.001~0.5ppm、珪素含有量が0.01~2.0ppmに維持して下記の特徴を持つポリエステルチップを処理することが出来る。

【0063】また、ポリエステルチップを連続的に水処理する場合は、塔型の処理槽に継続、あるいは断続的にポリエステルチップを上部より受け入れ、並流又は向流で水を連続供給して水処理させることができる。

【0064】水処理槽から排出される処理水には、処理槽にポリエステルチップを受け入れる段階で既にポリエステルのチップに付着しているファインや、水処理時にポリエステルのチップ同士あるいは処理槽壁との摩擦で発生するポリエステルのファインが含まれている。従って、処理槽から排出した処理水を再度処理槽へ戻して再利用すると、処理槽内の処理水に含まれる微粉量は次第に増えていく。そのため、処理水中に含まれている微粉が処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせることがある。また処理水中に含まれている微粉が再びポリエステルのチップに付着し、この後、水分を乾燥除去する段階でポリエステルのチップにファインが静電効果により付着するため、乾燥後にファイン除去を行なっても除去が困難となる。

【0065】水処理したポリエステルチップは振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、乾燥工程へ移送する。当然のことながら水切り装置でポリエステルチップと分離された水はフィルター式濾過装置、遠心分離器等のファイン除去の装置へ送られ、再度水処理に用いることができる。

【0066】ポリエステルチップの乾燥は通常用いられるポリエステルチップの乾燥処理を用いることができ

る。連続的に乾燥する場合は、バッチ乾燥よりも好ましい。



し、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が選ばれ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給した粒状ポリエステルチップを間接的に乾燥することができる。

【0067】バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空下あるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

【0068】乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸化分解による分子重量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

【0069】前記の水処理に供せられるポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することが出来る。即ち、PETの場合には、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重成分を直接反応させて水を除去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重成分を反応させてメチルアルコールを除去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。さらに極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量等を低下させる為に固相重合を行ってもよい。

【0070】前記熔融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、熔融重縮合反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

【0071】エステル交換法による場合は、エステル交換触媒として例えばCa化合物、Mg化合物、Mn化合物、Zn化合物、Co化合物等を用いてエステル交換反応を行い、エステル交換反応終了後下記のパ化合物を添加してエステル交換触媒を不活性化後、重縮合触媒としてGe、Sb、Tiの化合物を用いて重縮合されるが、特にGe化合物および／またはTi化合物の使用が好都合である。

【0072】直接エステル化法による場合は、重縮合触媒としてGe、Sb、Tiの化合物が用いられるが、特にGe化合物および／またはTi化合物の使用が好都合である。

【0073】本発明で使用されるGe化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末またはエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、コロイド状にした溶液、またはこれらにエチレングリコールを添加加熱した溶液、二酸化ゲルマニウムのエチレングリコール溶液を使用するのが好ましい。Ge化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂中のGe残存量として5～150ppm、好ましくは10～100ppm、さらに好ましくは15～70ppmである。

【0074】本発明で使用されるTi化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、硫酸チタニル、硫酸チタニルアンモニウム、硫酸チタニルナトリウム、硫酸チタニルカリウム、硫酸チタニルカルシウム、硫酸チタニルストロンチウム等の硫酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、磷酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。Ti化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として0.1～10ppmの範囲になるように添加する。

【0075】本発明で使用されるSb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。Sb化合物は、生成ポリマー中のSb残存量として50～250ppmの範囲になるように添加する。

【0076】これらの重縮合触媒は、エステル交換あるいはエステル化反応の前から重縮合反応の前の任意の段階で添加することができる。

【0077】また、安定剤として、隣酸、ポリ隣酸やトリメチルフォスフェート等の隣酸エステル類等を使用するのが好ましい。これらの安定剤はテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー調合槽からエステル化反応工程中に添加することができる。P化合物は、生成ポリマー中のP残存量として5～100ppmの範囲になるように添加する。

【0078】また、ポリエステル中に共重合したDEG含有量を制御するためにエステル化工程に塩基性化合物、たとえば、トリエチルアミン、トリー-n-ブチルアミン等の第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩等を加えることが出来る。

【0079】水処理に用いられるポリエステルのアセトアルデヒド含有量は10ppm以下、ホルムアルデヒド含有量は8ppm以下、ジエチレングリコール量はグリコール成分の1.0～5.0モル%、環状3量体の含有量は0.50重量%以下であることが好ましい。

【0080】また、水処理に用いられるポリエステルチップの密度は、約1.33(g/cm<sup>3</sup>)から約1.42(g/cm<sup>3</sup>)の範囲のものである。

アミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等を同時に併用することも可能である。

【0082】飽和脂肪酸モノアミドの例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド等が挙げられる。不飽和脂肪酸モノアミドの例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リノール酸アミド等が挙げられる。飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド等が挙げられる。また、不飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド等が挙げられる。好ましいアミド系化合物は、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等である。このようなアミド化合物の配合量は、10ppb $\sim$ 1 $\times$ 10<sup>3</sup>ppmの範囲である。

【0083】また炭素数8 $\sim$ 33の脂肪酸モノカルボン酸の金属塩化合物、例えばナフテン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、リノール酸等の飽和及び不飽和脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、及びコバルト塩等を同時に併用することも可能である。これらの化合物の配合量は、10ppb $\sim$ 300ppmの範囲である。

【0084】本発明のポリエステル組成物は、中空成形体、トレイ、2軸延伸フィルム等の包装材、金属缶被覆用フィルム等として好ましく用いることが出来る。また、本発明のポリエステル組成物は、多層成形体や多層フィルム等の1構成層としても用いることが出来る。

【0085】本発明のポリエステル組成物には、必要に応じて公知の紫外線吸収剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。なお、本発明における、主な特性値の測定法を以下に説明する。

#### 【0086】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

#### 【0087】(1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1、1、2、2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。

#### 【0088】(2)ポリエステルのジエチレングリコー

リDEG量を定量化し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

#### 【0089】(3)密度

硝酸カルシウム/水混合溶媒の密度勾配管で30℃で測定した。

#### 【0090】(4)ポリエステルの環状3量体の含有量(以下「CT含有量」という)

試料300mgをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液(容重比=2/3)3mlに溶解し、さらにクロロフォルム30mlを加えて希釈する。これにメタノール15mlを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド10mlで定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状3量体を定量化した。

#### 【0091】(5)ポリエステルのアセトアルデヒド含有量(以下「AA含有量」という)

試料/蒸留水=1グラム/2ccを窒素置換したガラスアンブルに入れた上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。

#### 【0092】(6)ポリエステルのファインのナトリウム含有量、カルシウム含有量、マグネシウム含有量

試料約5 $\sim$ 10gを白金るつばに入れて約550℃で灰化し、次いで6N塩酸に溶解後蒸発乾固し、残差を1N塩酸に溶解する。この溶液を原子吸光分析法により測定した。なお、ポリエステルのファインは、JIS-Z8801による呼び寸法1.7mmの金網をはった篩(直径30cm)により樹脂を篩分して採取する。

【0093】(7)ポリエステルのファインの珪素含有量 試料約5 $\sim$ 10gを白金るつばに入れて約550℃で灰化し、次いで炭酸ナトリウムを加えて加熱溶解し、1N塩酸に溶解する。この溶液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定した。

#### 【0094】(8)ファインの含有量測定

樹脂約0.5kgをJIS-Z8801による呼び寸法1.7mmの金網をはった篩(直径30cm)の上に衆せ、上から0.1%のカチオン系界面活性剤(アルキルトリメチルアンモニウムクロライド)水溶液水を2リットル/分の流量でシャワー状にかけながら、全振幅幅約7cm、60往復/1分で1分間篩った。この操作を繰り返し、樹脂を合計10 $\sim$ 30kg篩った。ふるい落とされたファインは界面活性剤水溶液と共に岩城硝子社製1G1ガラスフィルターで濾過して集め、イオン交換水で洗った。これをガラスフィルターごと乾燥器内で100℃で2時間乾燥後、冷却して秤量した。再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったと確認した。この重量からガラスフィルターの重

## 【0095】(9) 金型汚れの評価

ポリエステル組成物を塗素を用いた乾燥機で乾燥し、名機製作所製M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度290℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーボラスト社製LB-01延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約155℃に設定した金型内で10秒間熱固定し、500ccの中空成形体を得た。同様の条件で連続的に延伸ブロー成形し、目視で判断して容器の透明性が損なわれるまでの成形回数で金型汚れを評価した。また、ヘイズ測定用試料としては、5000回連続成形後の容器の胴部を供した。

## 【0096】(10) ヘイズ(霞度%)

上記(9)の中空成形体の胴部(肉厚約0.40mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーターで測定した。

## 【0097】(11) ボトル口栓部の加熱による密度上昇

ボトル口栓部を自家製の赤外線ヒーターによって60秒間熱処理し、天面から試料を採取し密度を測定した。

## 【0098】(12) 処理槽の処理水中の微粉量(ppm)

処理槽の処理水中の排出口からJIS規格20メッシュのフィルターを通過した処理水を1000cc採取し、岩城硝子社製1G1ガラスフィルターで濾過後、100℃で2時間乾燥し室温で冷却後、重量を測定して算出する。

【0099】(13) 処理水中のナトリウム含有量、カルシウム含有量、マグネシウム含有量および珪素含有量  
処理槽の処理水の排出口から処理水を採取し、岩城硝子社製1G1ガラスフィルターで濾過後、濾液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定した。

## 【0100】(実施例1) イオン交換装置(9)を設置し、この装置(9)を経由したイオン交換水の導入口

(8)、処理槽上部の原料チップ供給口(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー排出口

(2)、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、オーバーフロー排出口から排出された処理水と、処理槽下部の排出口から排出されたポリエステルチップの水切り装置(4)を経由した処理水が、濾材が紙製の30μmのベルト式フィルターである濾過装置(5)を経由して再び水処理槽へ送る配管

(6)、これらのファイン除去済み処理水の導入口

(7)およびファイン除去済み処理水中のアセトアルデヒド等を吸着処理させる吸着塔(10)を備えた内容量500リットルの塔型の、図1に示す処理槽を使用してポリエチレンテレフタレート(PPET)と称するエ

が0.32重量%、原子吸光分析により測定したGe残存量は51ppm、またP残存量は38ppmであるPETチップを、イオン交換装置によりNa含有量を0.05ppm、Ca含有量を約0.1ppm、Mg含有量を約0.03ppm、Si含有量を約0.5ppmにし、温度が95℃にコントロールされた処理水を入れた水処理槽へ50kg/時間の速度で処理槽の上部(1)から連続投入を開始した。投入開始から5時間経過後に、PETチップの水処理槽への投入を続けたまま水処理槽の下部の排出口(3)からPETチップを50kg/時間の速度で処理水ごと抜出しを開始すると共に、水切り装置(4)を経由した処理水を濾過装置(5)を経由して再び水処理槽に戻して繰り返し使用し、その後連続運転した。

【0101】72時間の連続運転後の排出口よりチップと共に排出される処理水のNa含有量は約0.05ppm、Ca含有量は約0.1ppm、Mg含有量は約0.03ppm、Si含有量は約0.5ppmであり、同時に得られたPETファインのNa含有量は0.06ppm、Ca含有量は0.07ppm、Mg含有量は0.02ppm、Si含有量は0.3ppmであった。アセトアルデヒド含有量は3.0ppm、ファイン含有量は40ppmであった。このPET組成物を用いて上記の(8)で得られた中空容器口栓部の赤外線ヒーターによる加熱後の天面の密度は1.375g/cm<sup>3</sup>と問題なく、胴部ヘイズは0.7%と透明性に優れ、また金型汚れまでの成形回数は13000回と問題なかった。

【0102】(比較例1) 実施例1で使用したイオン交換装置(9)を使用せずに、Na含有量が約8.3ppm、Ca含有量が約7.3ppm、Mg含有量が約2.5ppm、Si含有量が6.9ppmの処理水を水処理槽へ供給する以外は実施例1と同様の方法で実施例1のPETチップを水処理した。得られたPETファインのNa含有量は7.7ppm、Ca含有量は6.9ppm、Mg含有量は5.5ppm、Si含有量は10ppmであった。このPETを用いて上記の(8)で得られた中空容器胴部ヘイズは9.4%と非常に高かった。

## 【0103】

【発明の効果】 本発明のポリエステル組成物は、ポリエステルのチップと、該ポリエステルのチップと同一組成のポリエステルのファイン0.1~300ppmとからなり、かつ290℃の温度で60分間熔融したときの環状3量体増加量が0.30重量%以下であるポリエステル組成物であって、該ポリエステルのファイン中のナトリウム元素の含有量をN(ppm)、カルシウム元素の含有量をC(ppm)、マグネシウム元素の含有量をM(ppm)、珪素元素の含有量をS(ppm)とした場合、下記(1)~(4)式の小かたよみ、いずれか1つの

て、成形時での金型汚れが発生しにくく、口栓部の結晶化コントロール性に優れ、かつ優れた透明性、耐熱性、機械的特性、残留異味、異臭が少なく保香性の優れた中空成形体、シート状物や延伸フィルムおよび包装材料を与える。

(1)  $0.002 \leq N \leq 5$  (ppm)

(2)  $0.005 \leq C \leq 5$  (ppm)

(3)  $0.005 \leq M \leq 5$  (ppm)

(4)  $0.05 \leq S \leq 5$  (ppm)

【図面の簡単な説明】

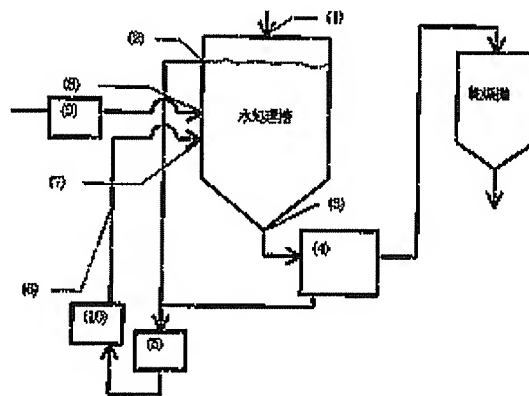
【図1】 本発明のポリエステル樹脂の製造に用いられる水処理装置の一例である。

\*【符号の説明】

- 1 原料チップ供給口
- 2 オーバーフロー排出口
- 3 ポリエステルチップと処理水との排出口
- 4 水切り装置
- 5 ファイン除去装置
- 6 配管
- 7 処理水導入口
- 8 イオン交換水導入口
- 10 9 イオン交換装置
- 10 吸着塔

\*

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年7月10日(2000.7.10)

(1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルのチップと、該ポリエステルのチップと同一組成のポリエステルのファイン0.1～300ppmとからなり、290℃の温度で60分間溶融したときの環状3量体増加率が0.30重量%以下であるポリエステル組成物であって、該ポリエステルのファイン中のナトリウム元素の含有量をN(ppm)、カルシウム元素の含有量をC(ppm)、マグネシウム元素の含有量をM(ppm)、珪素元素の含有量をS(ppm)とした場合、下記(1)～(4)式の少なくともいずれか1つの式を満足することを特徴とするポリエステル組成物

(3)  $0.005 \leq M \leq 5$  (ppm)

(4)  $0.05 \leq S \leq 5$  (ppm)

【請求項2】 主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールを原料として、Ge化合物または／およびTi化合物を触媒に用いて得られたポリエステルの水処理したものであることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項3】 ポリエステルが、その主たる繰返し単位であるエチレンテレフタレートを含む90モル%以上含む線状ポリエステルであることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項4】 ポリエステルが、その主たる繰返し単位であるエチレン-2,6-ナフタレートを含む90モル%以上含む線状ポリエステルであることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項5】 ポリエステル組成物が、処理槽においてポリエステルチップを下記(a)および(b)の条件

(a) 温度40～120℃

(b) 処理槽からの排水を含む処理水

【請求項6】 ポリエステル組成物が、処理槽においてポリエステルチップを下記(c)の条件を満たす処理水で処理されたものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル組成物。

(c) ポリエステルの微粉の含有量が1000ppm以下の処理水

【請求項7】 ポリエステル組成物が、処理槽においてポリエステルチップを下記(1)～(4)式の少なくともいずれか1つの式を満足する処理水で処理されたものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル組成物。 \*

\* (1)  $0.001 \leq N \leq 1.0$  (ppm)

(2)  $0.001 \leq C \leq 0.5$  (ppm)

(3)  $0.001 \leq M \leq 0.5$  (ppm)

(4)  $0.01 \leq S \leq 2.0$  (ppm)

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル組成物からなることを特徴とする中空成形体。

【請求項9】 請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル組成物を押出成形してなることを特徴とするシート状物。

【請求項10】 請求項9記載のシート状物を少なくとも1方向に延伸してなることを特徴とする延伸フィルム。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 修武  
滋賀県赤尾町26番21号

(72)発明者 衛藤 嘉孝  
滋賀県滋賀郡志賀町高城248番の20

Fターム(参考) 4F071 AA45 AA46 AB02 AB06 AB09  
AD02 AH05 BB05 BB06 BB07  
BC01 BC04  
4F207 AA24 AB11 AB16 AD27 AG01  
AG07 AH55 AH56 KA00 KA17  
KF02  
4J002 CF04X CF05W CF05X  
CF08W CF08X DA066 DA096  
GG01  
4J029 AA03 AB07 AE01 AE03 BA02  
BA03 BA10 BB13A BD07A  
BF09 BF25 BF26 CA02 CA04  
CA05 CA06 CB05A CB06A  
CB10A CC06A CD03 CF15  
EA02 EB05A FB07 FC03  
FC05 FC08 FC12 FC35 FC36  
HA01 HB01 JA061 JA091  
JA161 JA253 JB131 JB171  
JC033 JC093 JC583 JC751  
JE181 JF141 JF181 JF321  
JF361 JF471 JF541 JF571  
KE02 KE05 KE06 KE07 KH08